

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT GAZETTE

PATENT PUBLICATION NO. 35-6975

PUBLISHED: JUNE 13, 1960 FILED: OCT. 24, 1957 NO. 32-26253
CLAIMED PRIORITY: OCT 24, 1956 (USA)
APPLICANT: ALUMINUM LABORATORIES LTD.

1817 U.S. PTO
09/834651
04/16/01

TITLE: PURIFICATION OF ALUMINA

PURPOSE: To provide a method for efficiently producing a purified alumina having a reduced soda content.

CONSTITUTION:

In the purification of alumina including soda by a mineralizer in a heated kiln, alumina to be purified, typically in the form of alumina trihydrate, containing soda is supplied from a low-temperature end of a kiln and advanced in a predetermined passage toward a highest-temperature zone positioned at another end of the kiln while a mineralizer is introduced from the highest-temperature zone to cause a reaction between the soda contained in the alumina with the mineralizer at the high-temperature zone of the kiln so that the soda is converted into an easily removable compound and removed from the alumina. Examples of the mineralizer include aluminum fluoride, boric acid, etc.

Example: Aluminum trihydrate having a soda content of 0.5 to 0.6% was supplied into a rotary kiln from its lower-temperature end and advanced at a flow rate of 5 ton/min toward a higher temperature gas flowing from the other end of a rotary kiln. From the higher-temperature end of kiln, aluminum fluoride was fed at an amount of 4.8% relative to the weight of the alumina hydrate together with air which was introduced into the nozzle of a burner to feed the higher gas in the direction toward the alumina feeding lower-temperature end. The highest-temperature zone of the kiln was 1,400°C. After 6 hour purification operation, well-recrystallized alpha-alumina consisting of single crystals and having a soda content of about 0.1% was obtained at the higher-temperature side.

BEST AVAILABLE COPY

特 許 公 報

昭35-6977

公告 昭 35.6.13 出願 昭 32.10.24 特願 昭 32-26253

優先権主張 1956.10.24 (アメリカ国)

発 明 者	マイケル、ジョン、フ エナーティ	カナダ国クエベック州チコウチミ郡、アービダギ ルバートストリート321
出 願 人	アルミニウム、ラボラ トリス、リミテッド	カナダ国クエベック州モントリオール2サンライ フビルディング1800
代理人 弁理士	浅 村 成 久 外 2 名	(全 3 頁)

ア ル ミ ナ の 純 化 方 法

発明の詳細なる説明

本発明はアルミナの純化方法、特に低含量のソーダ（結合型ナトリウム）を有するアルミナの製造法、に関する。便宜上アルミナ中のナトリウム化合物をナトリウムが Na_2O （酸化ナトリウム）型で存在するものとを問わずソーダ（酸化ナトリウム Na_2O ）と称する。

各種の目的に対しアルミナ、例えばか焼アルミナ、は極めて少量のソーダを含むことを要求される。例えば点火プラグ絶縁物の如き高純度陶磁器体中の主要成分として使用される場合に於てそうである。アルミナの普通の原料はボーキサイト又は他の鋁土質物質を処理してアルミン酸ナトリウム溶液を生成しこれから3水化アルミナを沈澱分離するバイヤー法又は類似の方法によつて製造される3水化アルミナである。この3水化物を普通か焼して無水アルミナを生成するがかかる製品はしばしばソーダを例えば0.4~0.6%又はそれ以上（ Al_2O_3 を基準とする Na_2O として）含有しこのため前述の点火プラグ用陶磁器に於ける使用及び他の多くの用途に不適当である。

アルミナ中のソーダを減少するため種々の方法、例えば3水化アルミナのか焼中少くとも一部のソーダを除去する方法、が提案されている。このか焼処理は3水化物を例えばほう酸形に於ける酸化ほう酸少量と混合したる後これをロータリーキルン中の高温ガス流と対向的に導入してか焼するか、又は3水化物を先ず少量の弗化アルミニウムと混合した後前記の如くか焼するものである。しかし後者の方法は主としてアルミナ中に成る物理的性質を迅速に附与する目的で行われる。実際に弗化アルミニウムをこのように使用する、即ち3水化アルミナをロータリーキルンの供給口に供給する前後に弗化アルミニウムを3水化アルミナに添加する、ことは低ソーダ含有アルミナの製造法として成功していない。又3水化物をキルンの供給口に導入する際これにほう酸を添加する前者の方法にもその効率上不満の点が多いようである。

本発明方法は添加剤（なるべく弗化アルミニウム）をキルンの反対の口又は高温端に供給すること、特に3水化アルミナに関し対向する方向に流れる高温ガス中に微砕形の添加剤を供給すること、により優秀なる結果が得られる点に留意したものである。このような条件下に於て弗化物は、ソーダを有酸類な量まで除去しうることが判明した。この操作の便法は例えばキルンが直火式の場合添加化合物をバーナーに供給される一次空気中に注入することでありかくして添加物は火焰及び高温ガスによつて処理3水化物又

は一部か焼されたアルミナ中に供給される。

なお本法は3水化アルミナの処理に特効を有するが広義に於てそれは出発物質としての3水化物の使用のみに限定されるものではない。即ち本法は任意の水化度（零以上）のアルミナ、即ち一部又は完全か焼アルミナ、中のソーダ含量の低下に適用しうるものであり、かかる物質はキルン中に同じようにして供給しうる。従つて一般に出発物質を単にアルミナと称する場合にはこれは3水化物を含む任意の水化度のアルミナを意味するものと解すべきである。

本法は特に弗化アルミニウムの使用に関して特別な意義を有するがほう酸の如き他の添加剤又は鉱系（ミネラライザー）を使用しても実施しうる。同様に、本法をロータリーキルンで実施すれば異常な効果を發揮するが他の装置も使用しうる。この原微砕3水化アルミナは所定径路を連続的に進行しながら高温に加熱され添加剤はこの加熱アルミナ中に分散状態で導入され両者は高温に於て完全且迅速に接触せしめられる。

さて添加剤をロータリーキルンの加熱端からガス又は火焰と共に導入するという好ましい実施型に於ける本法の特別の利点又は効果を次に示す。なお3水化アルミナはこの加熱ガスと対向的に流入してか焼される。

1 製品たる低ソーダアルミナは添加剤がキルンの冷却端から、又は比較的低温の3水化物と最初混して、導入される場合よりも容易に得られる。弗化アルミニウムをキルンの低温端から供給することにより低ソーダアルミナを得る試みは成功していない。

2 アルミナ製品の優秀な結晶成長を期しうる。例えば生成アルミナは比較的大型の板状単結晶形で得られ陶磁器等に於ける用途に特に適した純度及び安定度の製品が得られる。

さて本法に於けるこれらのすぐれた結果は次の点に起因するものと思われる。第一に本法を使用すれば低温端のダスト（流通ガスによつてキルンの低温端から放出されるダスト）は過量の未反応添加剤を失わずにこれを廃棄しうることからである。アルミナ中の添加剤及びソーダ分との間の反応によつて生成される蒸気（気体）形又は極微固體形のものであるこのダスト又はガスはキルンから有効にナトリウム化合物を搬送する。もし添加剤が未加熱3水化アルミナと共にキルンの低温端に供給されると添加剤は迅速に燃焼ガス流中に移行し易くなりこれにより添加剤の損失を大きくする。従つてこれによつては少くとも能率的にはアルミナ中のソーダ含量を減少し得ない。本法によればこのよう

な添加剤の損失は根本的に回避される。

第二の原因は本法によれば添加剤はキルンの高温帯中のダストを含むすべてのアルミナと反応する機械を有することである。即ち添加剤を火焰と共に高温端から供給する場合にそれは先ず迅速に局部的ダストと反応する一方残部及び大部分の添加剤は次にアルミナ物質により燃焼ガスからいわば、濾過される。よつて添加剤はアルミナ集体が最高温帯へ向け進行する間にそれと混合されナトリウム化合物除去に最も有効な反応が行われる。これに反し添加剤がキルンの低温端に供給される場合には添加剤の損失が過大であるのみならず高温帯に於ける添加剤残部とアルミナ・ダスト（これは結局ここに集積して製品の一部となる）との間に殆んど又は全く反応が行われない。何となれば添加剤はキルン床上のアルミナと混合されながら高温帯に単に運ばれるだけだからである。

このように本発明は、高温端に於て放出される全物質が処理を受けるように、且低温端から除去するガス及びダスト中に添加剤残部が殆んど又は全く存在しないように、添加剤と3水化アルミナとの間に非常に有効な反応を誘起しうる方法であることが分る。

従つてソーダの除去及び添加剤の純化作用の両者がより有効に完結せしめられ極めて望ましい物理形の純化製品を生成しうる。

本法の効果を更によく理解するために添加剤と3水化物とを一語にキルンの低温端から供給する従来法を比較例として示す。この操作に於て微粉3水化アルミナと微粉非化アルミニウム（アルミナの4.5%（以下すべて重量基準）に相当する量）との混合物をロータリーキルン（これは普通法に従つてその高温端へ向けゆるやかな勾配を有するもの）の冷却端へ供給する。供給は5トン/時（ Al_2O_3 基準）の率で実施され材料はキルン中を対向流的に進行せしめられる（キルンは約200ftの長さを有し高温端からキルン中に射入される油焰により直接加熱される）。なお最高加熱帯に於けるキルン床中のアルミナの温度は約1400°Cである。この方法を添加剤を最高度に利用して行うために、低温端から放出されるガスから得られる重量のダストを所謂マルチクロン・ダスト・コレクターにより採集して供給材料と共にキルン中に戻す。さて供給物中の3水化アルミナは約0.5~0.6%のソーダ含量を有するが8時間の操作後の製品アルミナ中の平均ソーダ含量は、0.48% Na_2O である。而して操作中の最低ソーダ含量は0.43% Na_2O である。

これに対し本法の実施例を次に述べる。同様の3水化アルミナを5トン/時（ Al_2O_3 基準）の率で同じ型のロータリーキルンの低温端中に供給し高温ガスに對向して進行せしめる。3水化物供給原料中のアルミナの4.8%に相当する量の微粉形非化アルミニウムはキルンの高温又は加熱端に於ける所謂一次空気中に、即ちバーナーの火焰生成ノズル中に導かれる空気中に、注入される。アルミナ集体のキルン最高温度帯に於ける温度は約1400°Cである。この場合は供給又は低温端から集められるダストは廃棄される。6時間の操作により生成されるアルミナ、即ち高温端から

の放出物はソーダ含量の極めて低いよく純化されたもので僅か0.1%ソーダ（ Na_2O ）の平均含量値を示す。操作中の放出アルミナの代表的試料のソーダ含有量は、0.10、0.02、0.09、0.13及び0.19%である。製品はすべて単結晶平均寸法10ミクロンを有するよく再結晶された α -アルミナであり製品の結晶化は低温端供給操作例による結果に比しはるかに優秀である。

又本法のこの実施例に於ける、キルンの低温端からの煙道ガスのコレクターから得られるダストの試料をX線試験にかけるとそのX線回折図によりダストは相当量の、即ち約20%のクリオライト（ Na_3AlF_6 、即ち非化ナトリウム・アルミニウム）を有することが分る。従つて本発明方法に於て非化アルミニウムはソーダの除去に異常な効果を有しソーダはクリオライト形に転換されて排除ガス中に例えばコレクター中のダストの一部として現われることが分る。

本法に於ては非化アルミニウムの外、他の添加剤、例えばほう酸、も使用し得、これら物質は便宜上、高温端に於てアルミナのソーダ汚染分と反応しうる特殊な能力を有しキルンガスと共に除去しうる生成物を生成しうる鉍素（ミネライザー）と規定しうる。本法に於てかかる能力を有し添加剤として適当である鉍素の他の例は非化水素酸及び他の非化物、例えば非化アンモニウム、硫酸アルミニウム、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム及び塩化アルミニウムである。

本法を用いることにより非化アルミニウムの痕跡量もクリオライト形ソーダとして除去する能力を有するが鉍素系添加剤は既述の量、例えばキルン供給物中のアルミナの約4~6（重量）%に等し量の非化アルミニウム、に於て使用することが好ましい。一般にキルン供給物中のアルミナの重量の1~10%の量の非化アルミニウム又はこれに相当する量の他の鉍素、を用いることにより有効且経済的結果が得られる。

又実験によれば適当な操作温度は1000~1500°Cである。但し化学作用に対する大きな妨害、例えば不当な加熱要件に基づく効率の損失、がない限りこれよりも幾分高い温度を使用しても差支えない。

特許請求の範圍

か焼アルミナ製品の取出しの為にアルミナに熱を供給しながら、予め決定された通路に沿つて、分列形でソーダ含有アルミナを進行せしめるに當り、通路の本質的に最高温度帯域で、アルミナに鉍素を導入し、アルミナが温度に加熱される帯域で鉍素がアルミナ中のソーダと反応し、前記通路からのガスと共に除去し得るナトリウム化合物を生成することを特徴とするアルミナの純化方法。

附 記

- 1 鉍素をアルミナの重量に基づき1~10%の量に於て使用する特許請求の範圍記載の方法。
- 2 アルミナを前記の予め決定せられた通路に沿つて進行せしめる一方熱を該通路に適用してこれに沿つて温度の上昇を誘起せしめ、前記ガスをか焼アルミナ製品とは別に通路から除去する特許請求の範圍又は附記1記載の方法。

- 3 アルミナを前記予め決定された通路の一端から他端へ進行せしめる一方高温加熱ガスをアルミナに対し対向流的に前記通路に沿つて送りか焼アルミナ製品を通路の前記他端から取出しガスを通路の前記一端から取出す特許請求の範囲乃至附記2記載の方法。
- 4 分割形鉗子を加熱ガス中に懸垂させてこれと共に前記他端から通路中に導入する附記3記載の方法。
- 5 前記予め決定された通路はロータリーキルンにより提供される附記3又は4記載の方法。
- 6 キルンは高温端に燃焼用空気と共に供給される火焰により直接加熱され鉗子はそれを燃焼用空気中に懸垂することによりキルン中に導入される附記5記載の方法。
- 7 鉗子は弗化アルミニウムである特許請求の範囲乃至附記6記載の方法。
- 8 鉗子がほう酸である特許請求の範囲乃至附記6記載の方法。